

C7790

Počítačová chemie a molekulové modelování I

6. Termodynamika & Kinetika

Petr Kulhánek

kulhanek@chemi.muni.cz

Národní centrum pro výzkum biomolekul, Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita, Kotlářská 2, CZ-61137 Brno

Opakování

$$\hat{H} \phi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t}$$

časově závislá Schrödingerova rovnice

Opakování

$$\hat{H} \phi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t}$$

časově závislá Schrödingerova rovnice

$$\phi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}) f(t)$$

časově nezávislá Schrödingerova rovnice

$$\hat{H} \psi_k(\mathbf{x}) = E_k \psi_k(\mathbf{x})$$

system se může nacházet v několika kvantových stavech
stav je popsán vlnovou funkcí Ψ a má energii E

Opakování

$$\hat{H} \phi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t}$$

časově závislá Schrödingerova rovnice

$$\phi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}) f(t)$$

časově nezávislá Schrödingerova rovnice

Bornova- Oppenheimerova aproximace

$$\hat{H} \psi_k(\mathbf{x}) = E_k \psi_k(\mathbf{x})$$

$$\psi(\mathbf{x}) = \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})$$

$$\hat{H}_e \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_m(\mathbf{R}) \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

pohyb elektronů ve statickém poli jader
elektronické vlastnosti systému

$$\hat{H}_R \chi_l(\mathbf{R}) = E_{VRT, l} \chi_l(\mathbf{R})$$

pohyb jader v efektivním poli elektronů
vibrace, rotace, translace

Opakování

$$\hat{H}_e \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_m(\mathbf{R}) \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

pohyb elektronů ve statickém poli jader
elektronické vlastnosti systému

$$\hat{H}_R \chi_l(\mathbf{R}) = E_{VRT, l} \chi_l(\mathbf{R})$$

pohyb jader v efektivním poli elektronů
vibrace, rotace, translace

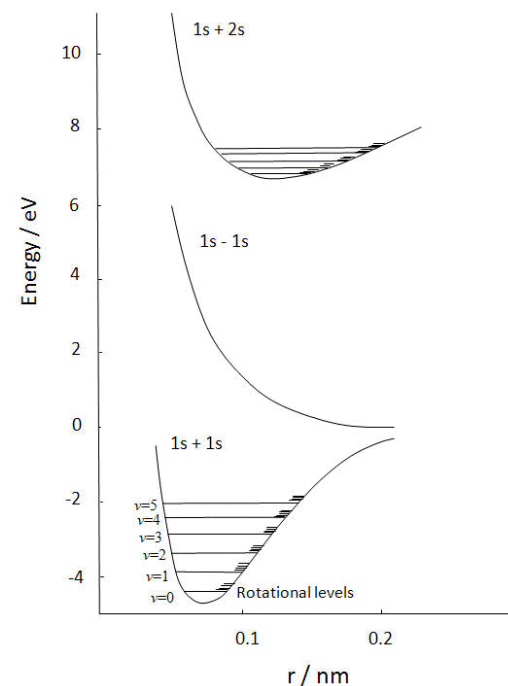
elektronická složka energie

vibračně, rotačně,
translační složka
energie

$$E_k = E_m(R_{opt, m}) + E_{VRT, l}$$

výsledná energie stavu

optimální geometrie jader,
při které je E_m minimální



Opakování

$$\hat{H}_e \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_m(\mathbf{R}) \Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

pohyb elektronů ve statickém poli jader
elektronické vlastnosti systému

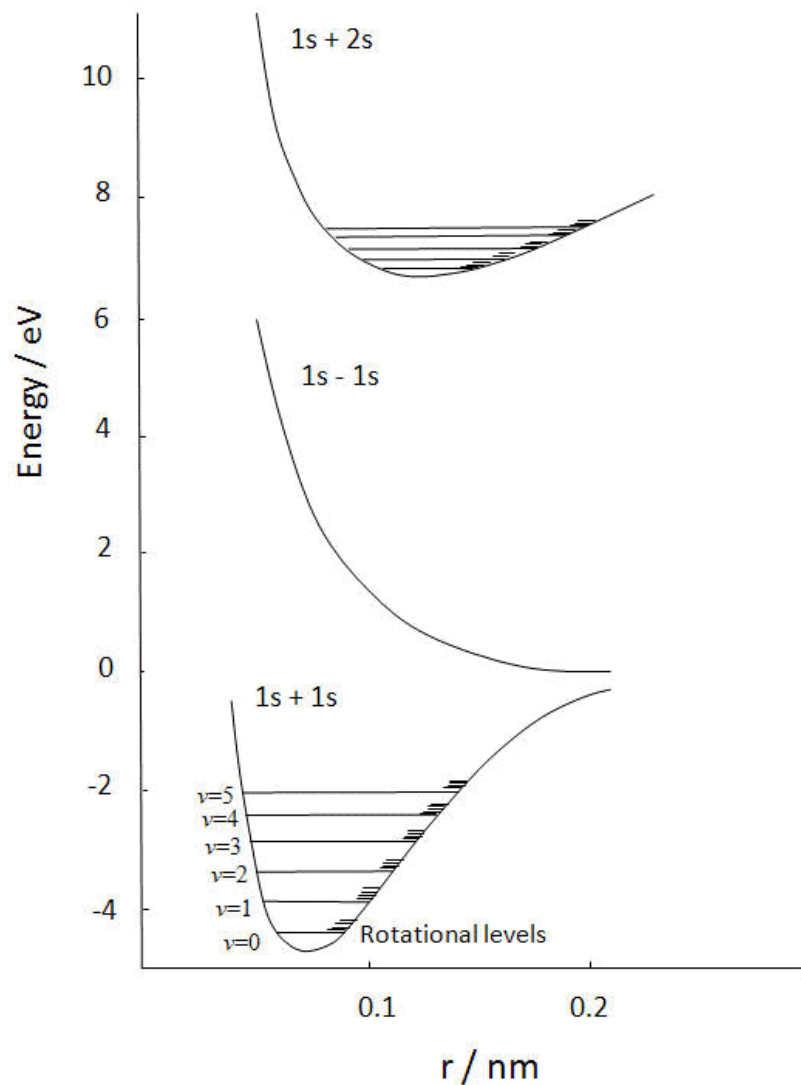
$$\hat{H}_R \chi_l(\mathbf{R}) = E_{VRT,l} \chi_l(\mathbf{R})$$

pohyb jader v efektivním poli elektronů
vibrace, rotace, translace

je možné obdobným
způsobem dále rozdělit na
samostatné příspěvky
vibrační, rotační a translační

$$E_{VRT,l} = E_{V,i} + E_{R,j} + E_{T,k}$$

Molekula vodíku



Určete základní energie stavů 1s-1s a 1s+2s

Nápověda

- vibrační energie je kvantována

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad \text{kvantové vibrační číslo } 0,1,2,\dots$$

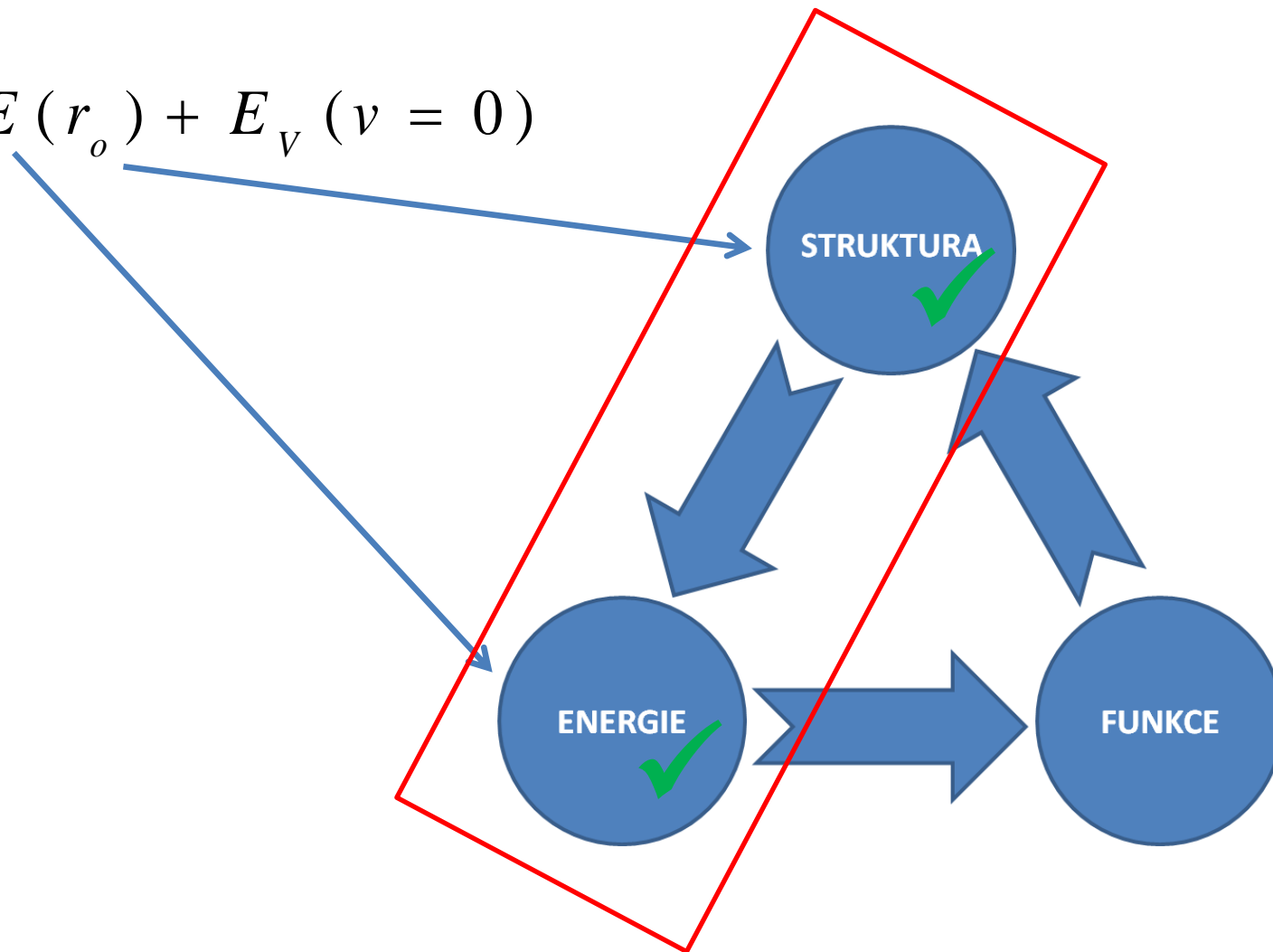
- rotační a translační stavy nebudeme uvažovat

Energie základního stavu 1s+1s:

$$E = E(r_o) + E_v (v = 0)$$

Struktura vs stav systému

$$E = E(r_o) + E_v(v = 0)$$



pouze část kvantově mechanického popisu stavu systému

Domácí úkol I

1. Navrhněte vhodné energetické referenční stavy pro atom vodíku.
2. Navrhněte energetický referenční stav tak, aby byl stejný pro libovolný atom.
3. Odvoďte vztah pro excitační energii ze stavu n do stavu $n+1$ pro atom vodíku.
4. Navrhněte vhodný energetický referenční stav pro harmonický oscilátor.
5. Odvoďte vztah pro excitační energii ze stavu v do stavu $v+1$ pro harmonický oscilátor.
6. Navrhněte vhodný energetický referenční stav pro anharmonický oscilátor.
7. Může mít anharmonický oscilátor energii větší než D_e ?
8. Proč může mít tuhý rotátor nulovou energii a harmonický oscilátor a částice v potenciálové jámě ne?
9. Srovnajte energie pro základní stav translačního, rotačního a vibračního pohybu molekuly vodíku. V případě translačního pohybu uvažujte objem boxu, který pojme 1 mol ideálního plynu za standardních podmínek.
10. Z jakého důvodu je Bornova-Oppenheimerova aproximace použitelná?
11. Kolikrát se prodlouží výpočet energie pokud se porovná výpočet pro molekulu benzenu s výpočtem molekuly bifenyly metodou CCSD(T). Každý vnitřní molekulový orbital (dva elektrony) je popsán jednou bázovou funkcí. Každý valenční molekulový orbital (dva elektrony nebo neobsazený) je popsán dvěma bázovými funkcemi.

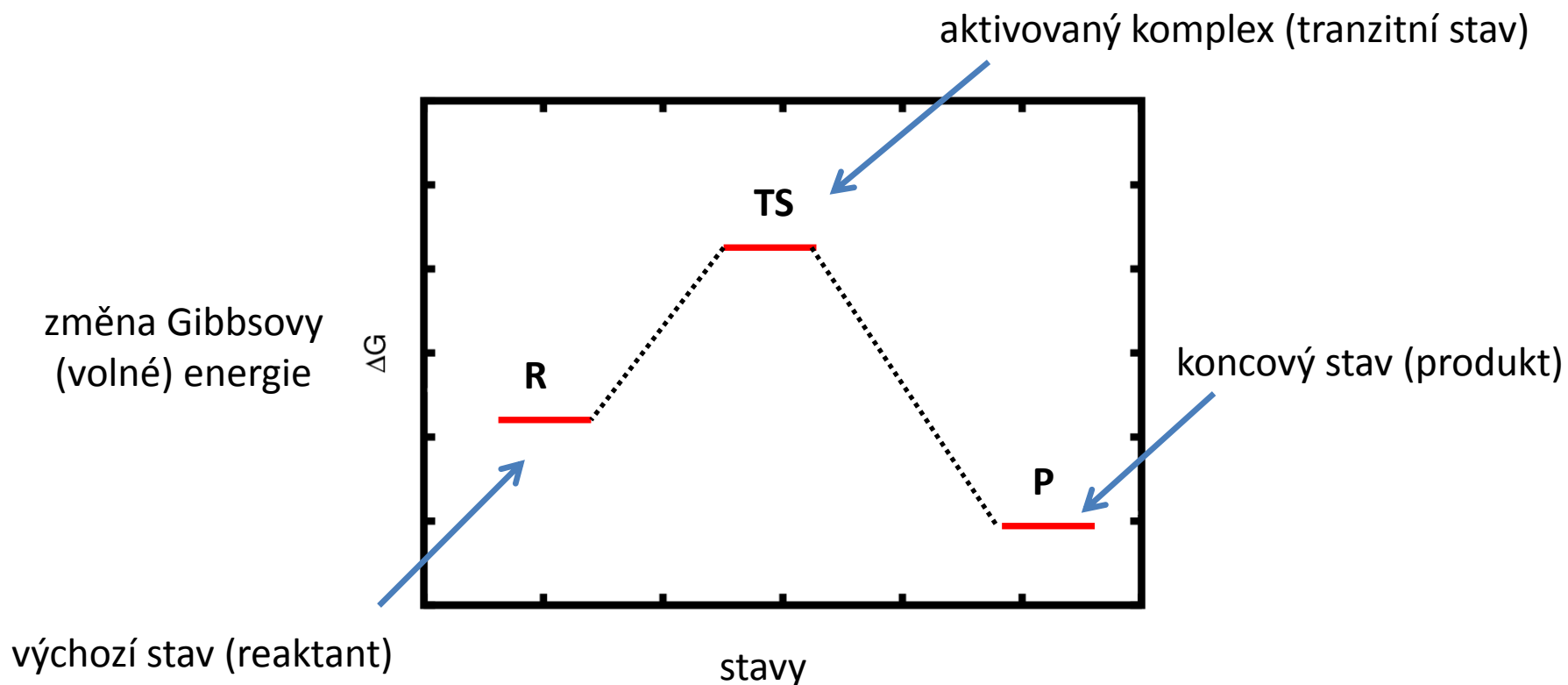
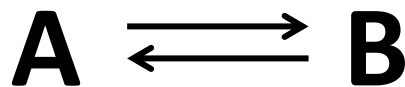
Domácí úkol II

1. Zamyslete se nad výhodou a nevýhodou reprezentace geometrie systému pomocí kartézských a interních souřadnic.

Termodynamika & Kinetika

velmi velmi stručný přehled

Termodynamika chemického procesu



Gibbsova (Helmholtzova, volná) energie systému je důležitou termodynamickou vlastností systému. Jedná se o **stavovou funkci**.

Termodynamika

Stav systému je určen, pokud jsou známy všechny vlastnosti, nutné k jeho úplnému termodynamickému popisu.

Termodynamické vlastnosti systému jsou **stavovými funkcemi**. Jejich hodnoty nezávisí na cestě po níž se systém do daného stavu dostal.

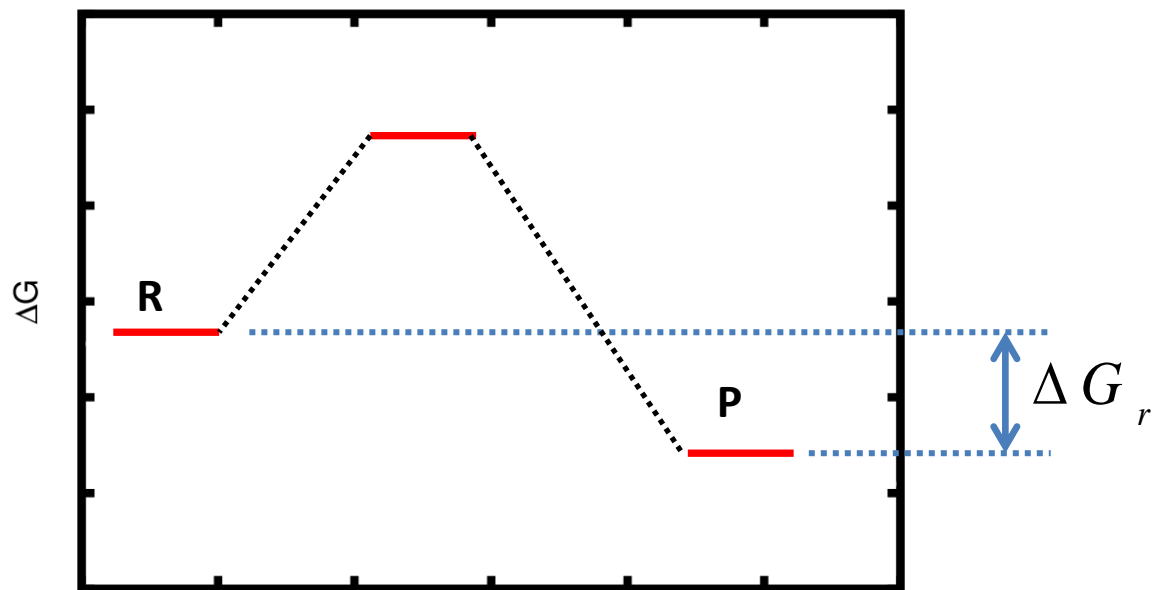
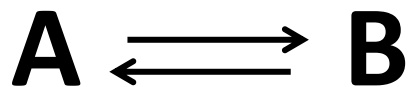
Termodynamické vlastnosti se dělí do dvou skupin, na vlastnosti **extenzivní** a **intenzivní**.

Extenzivní vlastnosti závisí na hmotě systému a jsou aditivní. Hodnota extenzivní vlastnosti je rovna součtu hodnot jednotlivých částí, ze kterých je systém složen. Příkladem je hmotnost, energie, objem.

Intenzivní vlastnosti nezávisí na velikosti ani hmotě systému a jsou tedy neaditivní. Příkladem je teplota, tlak, koncentrace.

V termodynamice se čas nebere v potaz, všechny termodynamické veličiny jsou v čase neměnné. Vývoj systému v čase studuje **nerovnovážná termodynamika**.

Rovnováha



reakční Gibbsova energie

$$\Delta G_r = -RT \ln K$$

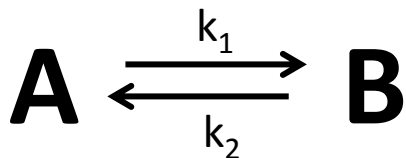
rovnovážná konstanta

$$K = \frac{\{B\}_r}{\{A\}_r} \approx \frac{[B]_r}{[A]_r}$$

aktivity koncentrace
za rovnováhy

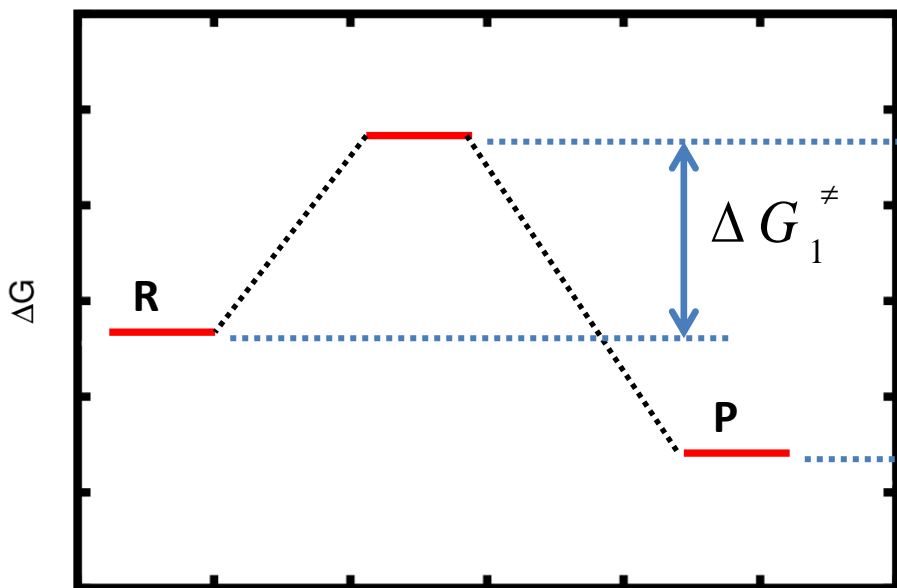
R – univerzální plynová konstanta, T – absolutní teplota

Kinetika



Eyringova rovnice

aktivační Gibbsova energie



$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

κ — transmissní koeficient (v ideální situaci 1)

k — rychlostní konstanta

rychlost reakce

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

R – univerzální plynová konstanta, T – absolutní teplota, h – Planckova konstanta,
 k_B – Boltzmannova konstanta

Rozsah reakce

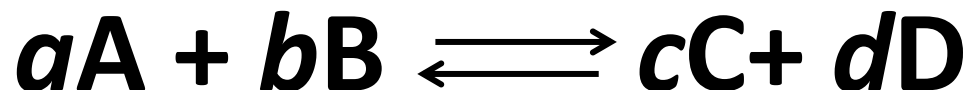
Rozsah reakce ξ je definován jako změna látkového množství dané látky v poměru k jejímu stechiometrickému koeficientu:

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$

Znaménková konvence:

koncový stav – kladná hodnota
výchozí stav – záporná hodnota

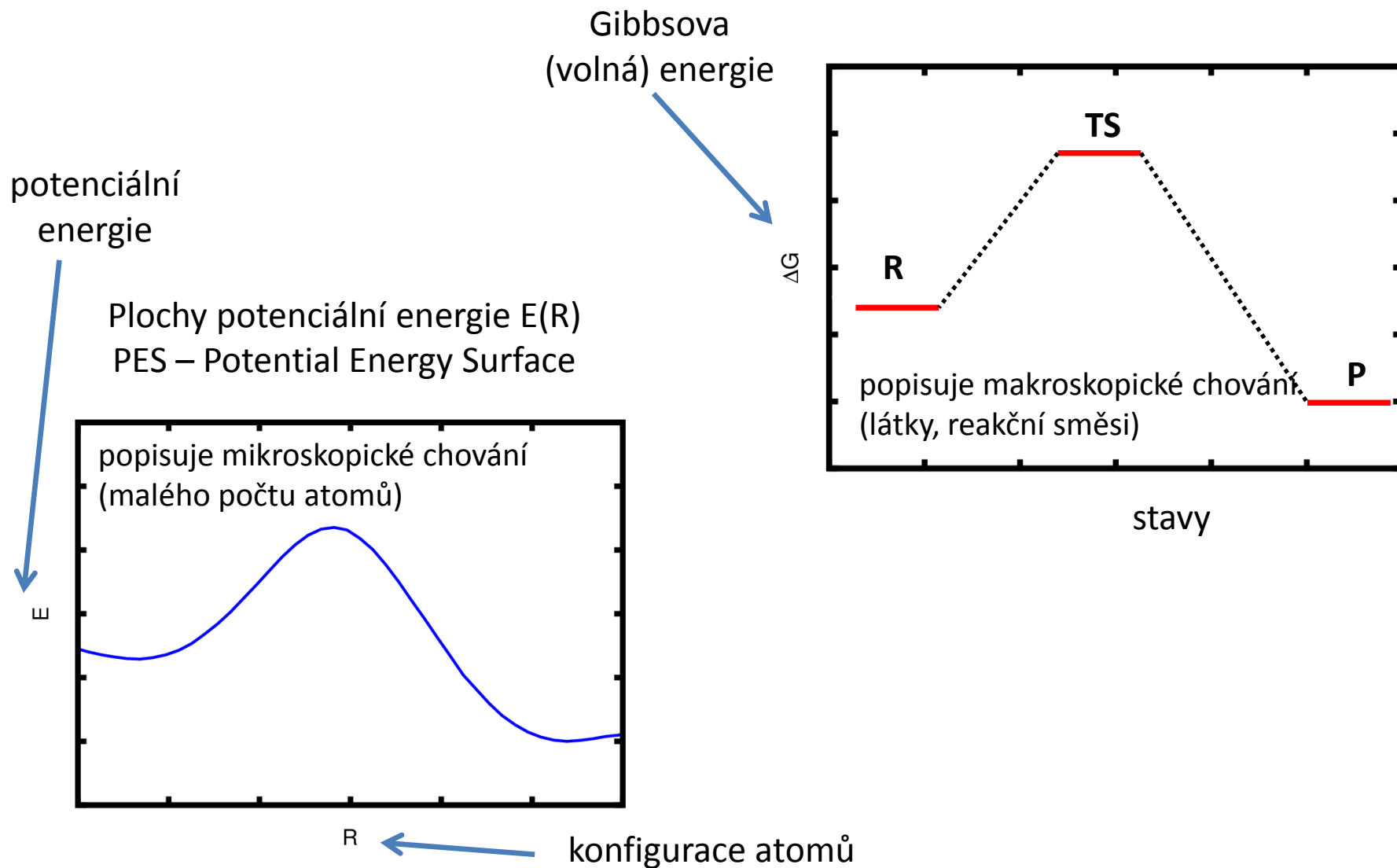
Příklad:



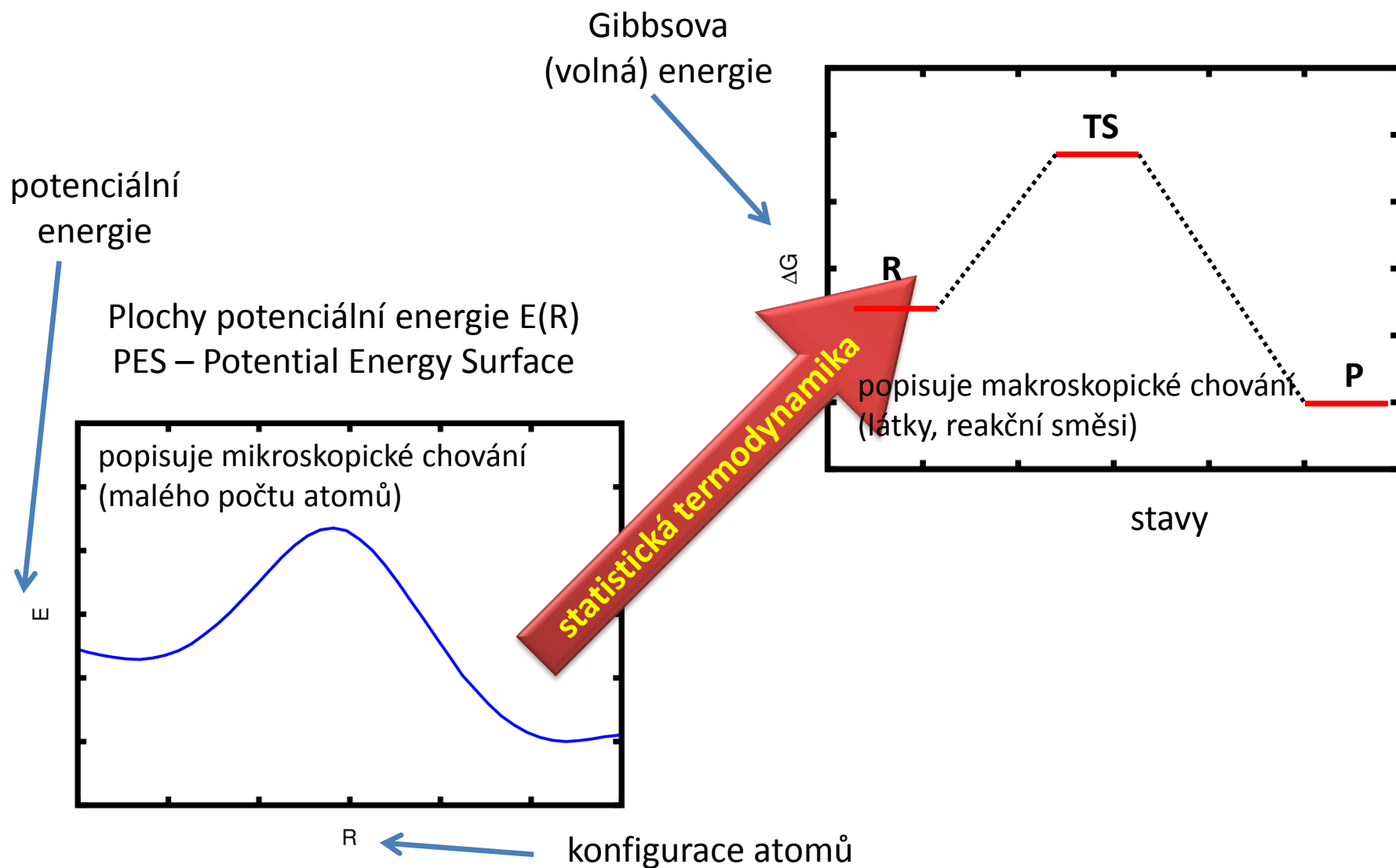
Počáteční stav: $n_{0,A}$; $n_{0,B}$

$$\xi = \frac{n_A - n_{0,A}}{-a} = \frac{n_B - n_{0,B}}{-b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$$

PES vs Volná energie



PES vs Volná energie



Statistická termodynamika

Kanonická partiční funkce:

Suma jde přes všechny mikrostavy.

$$Q = \sum_{j=1}^K e^{-\beta E_j}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Pomocí partiční funkce lze určit celou řadu termodynamických vlastností systému.

Helmholtzova energie A:

$$A = -k_B T \ln Q$$

Vnitřní energie:

$$U = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{N,V}$$

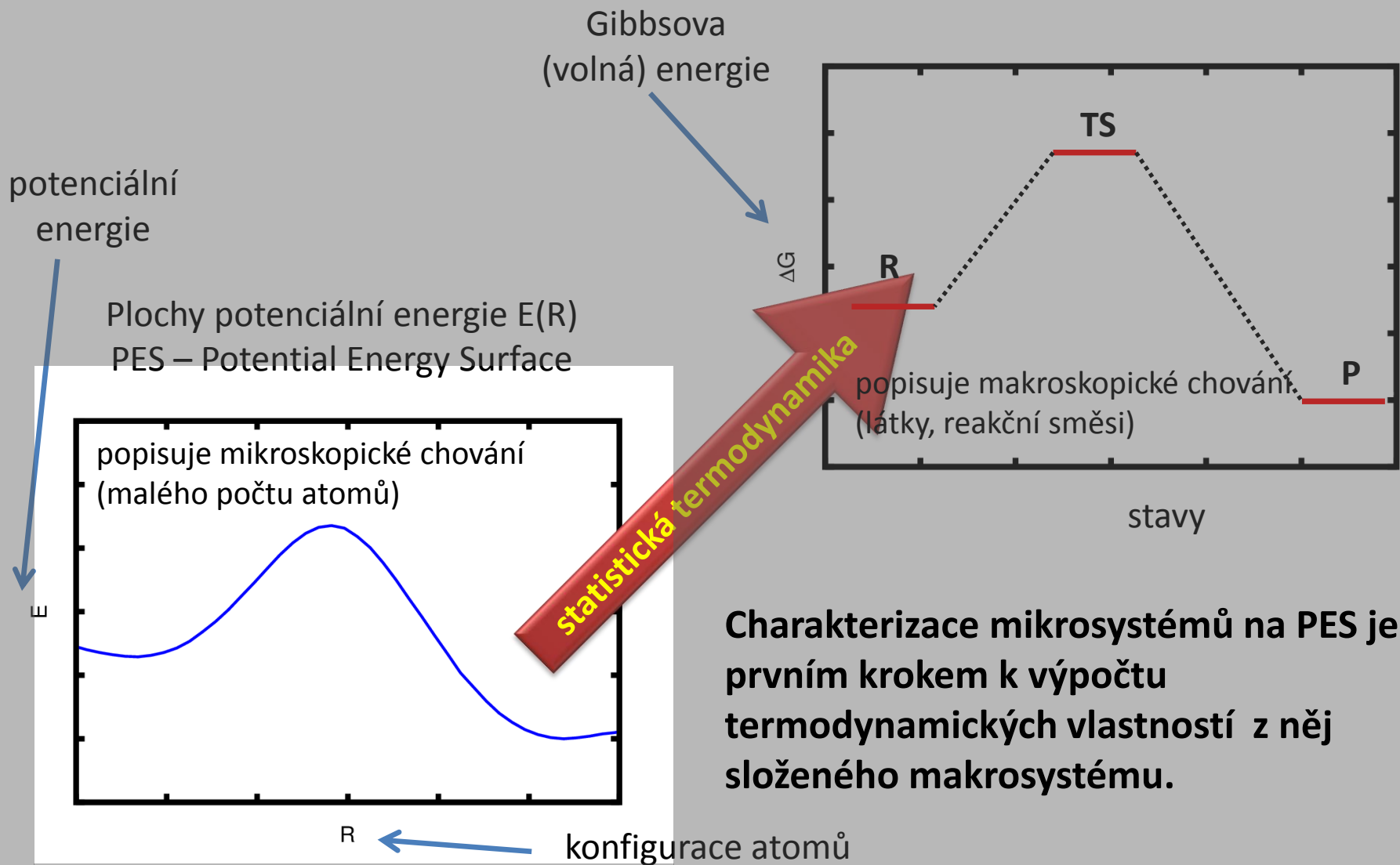
Entropie:

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Q$$

k_B – Boltzmannova konstanta, T – absolutní teplota

C8863 Výpočty volných energií

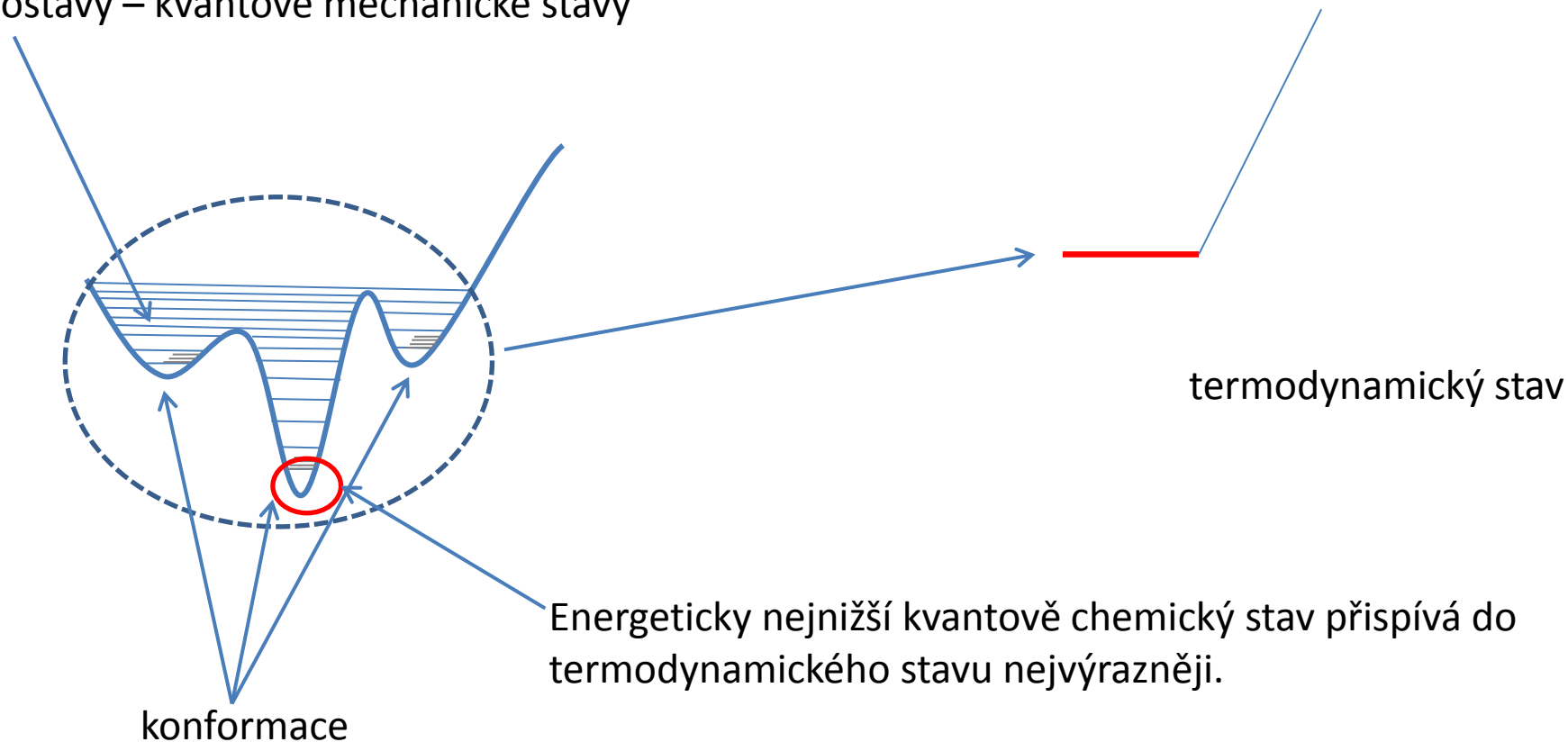
PES vs Volná energie



Termodynamický vs kvantově chemický stav

Termodynamický stav (makro stav) **je soubor kvantově mechanických stavů** (mikrostavů), které jsou za daných termodynamických podmínek (teplota, tlak) energeticky dostupné.

mikrostavy – kvantově mechanické stavy

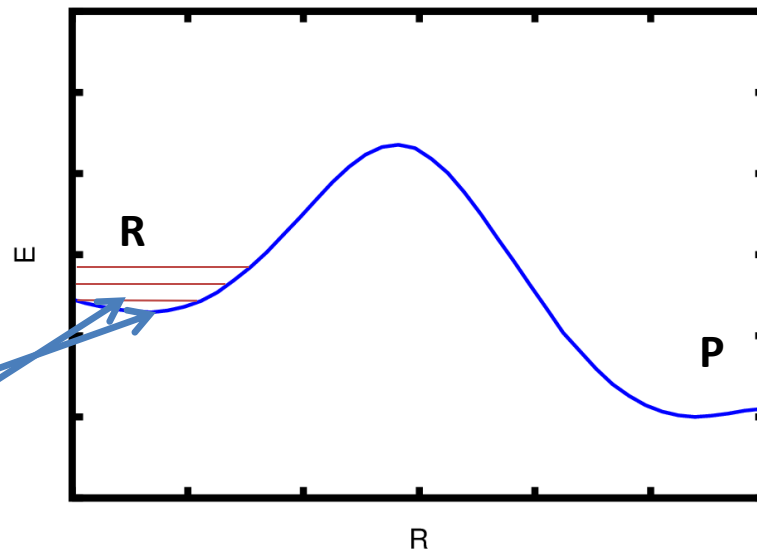


Aproximace

Uvažujme jen nejnižše položený mikrostav.

$$Q = \sum_{j=1}^K e^{-\beta E_j} \approx e^{-\beta E_0}$$

$$A = -k_B T \ln Q \approx -k_B T \ln e^{-\frac{E_0}{k_B T}} = E_0$$



$$A_R \approx E_{0,R} = E(R_{opt,R}) + E_{V,R}$$

energetické nulový
minimum vibrační stav

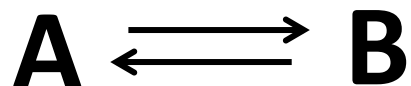
$$A_P \approx E_{0,P} = E(R_{opt,P}) + E_{V,P}$$

Reakční Helmholtzova energie: $\Delta A_r = A_R - A_P \approx E_{R,0} - E_{P,0}$

Jedná se o **velmi hrubou aproximaci**, která zcela zanedbává termální efekty (entropii). Podobným způsobem lze postupovat pro aktivační volnou energii. Aproximaci lze dále prohloubit tím, že se neuvažuje nulový vibrační stav.

Domácí úloha I

1. Určete rovnovážné složení reakční směsi za standardních podmínek pro níže uvedenou reakci za předpokladu, že Gibbsova reakční energie je 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 a 10 kcal/mol. Výchozí látkové množství látky A je 0,001 mol. Objem reakční směsi, který je během reakce neměnný, je 1 litr. Dále určete rozsah reakce a poměr koncentrací látky B k látce A. Výsledky diskutuje.

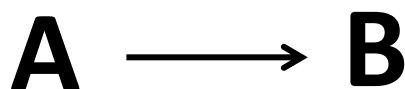


2. Určete rovnovážné složení reakční směsi za standardních podmínek pro níže uvedenou reakci za předpokladu, že Gibbsova reakční energie je 10 kcal/mol. Výchozí látkové množství látky A je 0,001 mol a látky B je 10^{-5} mol. Objem reakční směsi, který je během reakce neměnný, je 1 litr. Určete rozsah reakce.

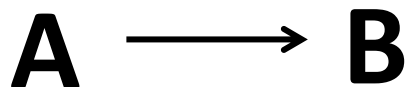


Domácí úloha II

1. Určete kolikrát se níže uvedená reakce zpomalí pokud se aktivační Gibbsova energie zvýší o 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 a 10 kcal/mol. Uvažujte standardní podmínky. Výsledky diskutujte.



2. Určete změnu reakční entropie pro níže uvedenou reakci za předpokladu, že budete uvažovat pouze jeden mikrostav pro každý termodynamický stav.



3. Jaký bude rozdíl mezi Helmholtzovou a Gibbsovou volnou reakční energií pro reakci, při které je změna objemu reakční soustavy zanedbatelná.

**k řešení použijte
tabulkový kalkulátor**